

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

Studijní program: B2341 Strojírenství
Studijní obor: 3911R018 Materiály a technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

**Fotokatalytické vlastnosti plazmově připravovaných
tenkých vrstev TiO₂**

**Photocatalytic properties of plasma-prepared
TiO₂ thin films
KMT – B – 182**

Jan Koutecký

Vedoucí práce: Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.
Konzultant: Ing. Aleš Kolouch, Ph.D.

Počet stran: 44
Počet tabulek: 3
Počet obrázků: 33
Počet grafů: 2
Počet příloh: 0

Datum 6.1.2012



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno a příjmení

Jan K O U T E C K Ý

studijní program

2341 B Strojírenství

obor

Materiály a technologie

zaměření

Materiálové inženýrství

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje bakalářská práce na téma:

Fotokatalytické vlastnosti plazmově připravovaných tenkých vrstev TiO₂

Zásady pro vypracování:

(uveďte hlavní cíle bakalářské práce a doporučené metody pro vypracování)

1. Seznamte se s problematikou fotokatalytických materiálů
2. Seznamte se s plazmovými technologiemi výroby TiO₂ tenkých vrstev
3. Připravte TiO₂ tenké vrstvy metodou PECVD bez předehřevu substrátu
4. Proveďte hodnocení morfologie vrstev pomocí AFM
5. Proveďte hodnocení fotokatalytické aktivity vrstev pomocí rozkladu organického barviva Acid Orange 7
6. Proveďte žíhání vrstev při teplotách 100 – 500°C
7. Zhodnoťte změnu morfologie a fotokatalytické aktivity vrstev po tepelné úpravě
8. Vyhodnoťte korelaci naměřených výsledků

Forma zpracování bakalářské práce:

- průvodní zpráva v rozsahu 25 - 40 stran

- přílohy

Seznam literatury (uveďte doporučenou odbornou literaturu):

- [1] Hájková, P.: Fotokatalytické účinky TiO₂ vrstev připravovaných plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD), disertační práce TU v Liberci, 2008
- [2] Cotel, C.M., Sprague, J.A., Smidt, F.A.: ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering, ISBN 0-87170-384-X
- [3] Mikroskopie atomárních sil – praktická měření, Univerzita Palackého Olomouc, 2004
- [4] FRT MicroProf - Handbuch, FRT GmbH, 2004
- [5] Fujishima, A., Hasimoto, K., Watanabe, T.: *TiO₂ fotokatalýza základy a aplikace*. Silikátový svaz, 2002, ISBN 80-903113-3-4
- [6] Ibáñez, J.A., Litter, M.I., Pizarro R.A., Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae* Comparative study, with other Gram (–) bacteria, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2003, vol.157, s 81-85.
- [7] Maness, P.C., et al., Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, vol. 65, s.4094
- [8] Jan Ipser: *Úvod do studia biologie*. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem – učební text, 2005, dostupné z [online] URL <http://biology.ujep.cz/vyuka/file.php/1/opory/Uvod_do_studia_biologie.pdf> [citováno 2006-11-21]

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Aleš Kolouch, Ph.D.



prof. Ing. Petr LOUDA, CSc.
vedoucí katedry

doc. Ing. Miroslav MALÝ, CSc.
děkan

V Liberci dne 14. 3. 2011

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat Ing. Pavlíně Hájkové, Ph.D. za odborné vedení mé bakalářské práce, za trpělivost a čas, který mi věnovala. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Aleši Kolouchovi, Ph.D. za odborné rady a připomínky. Velké díky patří celé mé rodině a blízkým za velkou podporu a trpělivost.

Anotace

Cílem této bakalářské práce je vytvoření fotokatalytické vrstvy TiO_2 metodou nízkotlaké plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD). Deponovanou vrstvu poté podrobit tepelnému zpracování a zkoumat vliv teploty na aktivitu rozkladu modelové organické látky Acid orange 7. Dále pak provést výzkum vlivu tepelného zpracování na změnu morfologie povrchu deponované vrstvy TiO_2 . Bakalářská práce je členěna na tři základní části – Teoretickou část, Použité experimentální metody a přístroje, výsledky experimentů a závěr.

Annotation

The aim of this thesis is to create a photocatalytic TiO_2 layers by low pressure plasma-chemical vapor deposition (PECVD). Deposited layers were treated by heat and examine the effect of temperature on activity decomposition of organic matter Acid Orange 7. Further, do research on the influence of heat treatment on surface morphology change of deposited TiO_2 layers. Bachelor thesis is divided into three basic parts - the theoretical part, used experimental methods and apparatus, experimental results and conclusion

Klíčová slova

TiO_2 , PECVD, AO7, AFM, tenké vrstvy, Acid orange 7, depozice

Key words

TiO_2 , PECVD, AO7, AFM, thin films, Acid Orange 7, deposition

Seznam použitých symbolů a zkratek

AFM	Atomová mikroskopie
STM	Tunelová mikroskopie
RMS	Root mean square
RF	Radiofrekvenční
UV	Ultrafialové záření (10-400nm)
UV-A	Ultrafialové záření typu A (320-400nm)
UV/VIS	Ultraviolet-visible spectrophotometry Spektrofotometrie s využitím UV a VIS záření (190-920nm)
AO7	$C_{16}H_{11}N_2Na_4S$ (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonan sodný), Acid orange 7
TTIP	$(Ti[OCH(CH_3)_2]_4)$, prekuzor Titanium (IV), titanizopropoxid
Eg	Šířka vodivostního pásu
D	Donor
A	Akceptor
Φ	Kvantový výtěžek
k_{CT}	Četnost vzniku párů elektron-díra
k_R	Četnost rekombinace párů elektron-díra
Ska	Koeficient špičatosti
Å	Ångström, jednotka délky rovna $1 \cdot 10^{-10} m$
AV ČR	Akademie věd České republiky
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
UJEP	Universita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

Obsah

1 Úvod	8
2 Teoretická část	10
2.1 Fotokatalýza	10
2.1.1 Průběh fotokatalýzy polovodičových látek	10
2.1.2 Základní podmínka fotokatalýzy	11
2.1.3 Heterogenní fotokatalýza	12
2.1.4 Efektivita fotokatalýzy a její ovlivnění	14
2.1.4.1 Elektronová past	14
2.2 Oxid titaničitý TiO_2	16
2.2.1 Anatas	17
2.2.2 Rutil	18
2.2.3 Fotokatalýza TiO_2	18
2.2.4 Vytváření tenkých vrstev TiO_2	20
2.2.4.1 Depoziční metoda PECVD	21
3 Použité experimentální metody	23
3.1 Depoziční aparatura PECVD	24
3.2 Metody hodnocení TiO_2 vrstev	25
3.2.1 Rozklad modelové organické látky AO7	25
3.2.1.1 Metodika rozkladu AO7	25
3.2.1.1.1 Výpočet fotokatalytické aktivity	27
3.2.2 Morfologie povrchu TiO_2	28
3.2.2.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	28
3.2.2.2 Měření drsnosti	30
4 Experiment, výsledky a závěr	31
4.1 Parametry depozice metodou PECVD	31
4.2 Hodnocení fotokatalytické aktivity	32
4.2.1 Tepelně neupravené vrstvy TiO_2	32
4.2.2 Tepelně upravené vrstvy TiO_2	33
4.3 Hodnocení morfologie a drsnosti vrstev TiO_2 pomocí AFM	36
4.4 Zhodnocení měření	40
4.5 Závěr	41
Použitá literatura	43

1 Úvod

V posledních letech se díky velkým úspěchům v oblasti výzkumu klade nemalý důraz na rozvinutí oblasti vědeckého zájmu, která se specializuje na fotochemii, fotofyziku, chemii tenkých povrchových vrstev a fotokatalýzu. Rozvoj v těchto oblastech výzkumu je navíc podpořen i velkým důrazem na ekologii a životní prostředí, které mohou technologie založené na takovémto výzkumu významně zlepšit.

Rokem 1972, kdy byl pány Fujishimou a Hondou objeven rozklad vody na elektrodách z oxidu titaničitého (TiO_2) působením světla, dochází v oblasti fotochemie a fotokatalýzy k průlomovému objevu, který zapříčinil obrovskou aktivitu ve vědecko – inženýrských pracích, které trvají i v dnešní době.

V roce 2007 byl za studium chemických procesů na povrchu pevných látek oceněn Nobelovou cenou za chemii, německý fyzik Gerhard Ertl[2]. Díky úspěchům jeho samotného i jeho kolegů, došlo k velkým pokrokům v oblasti fotokatalýzy. Avšak i přes velké úspěchy v laboratořích a výzkumných centrech po celém světě nám zůstává ve sféře zabývající fotochemií stále více otázek než odpovědí[1].

V současné době již dochází k aplikaci principu fotokatalýzy do rozličných spekter denního života.

Využití fotokatalýzy může být děleno na :

1. **čištění vody**
2. **prevenci kontaminace**
3. **antibakteriální funkce**
4. **čištění vzduchu (rozklad NO_x)**

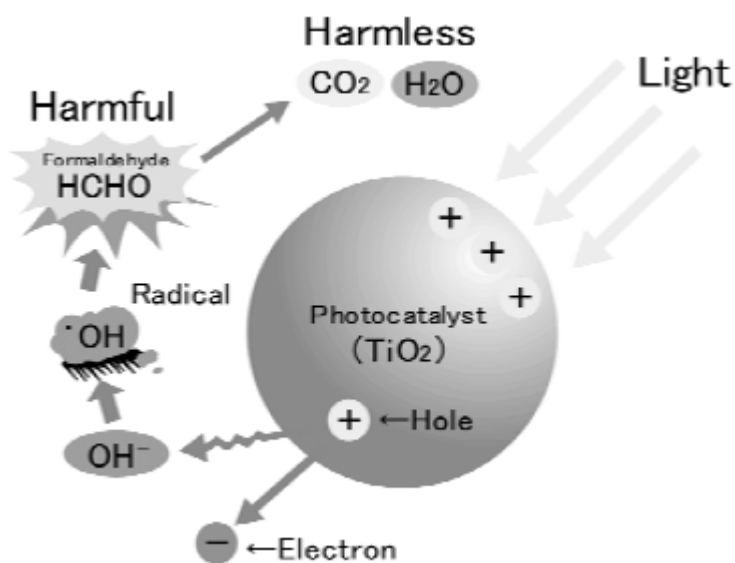
Mezi látky rozložitelné fotokatalýzou patří např. oxidy dusíku (NO_x), oxid uhelnatý (CO), ozón (O_3), čpavek (NH_3), aromatické uhlovodíky (benzen, fenol, toluen), pesticidy (MPMC, Primicarb, aj.) a také různé druhy bakterií, virů, hub a částice mikroprachu. Konečným produktem pak bývají běžné a stabilní sloučeniny. Průmyslové aplikace fotokatalýzy se liší použitým druhem fotokatalyzátoru. Nejčastěji je pro své vlastnosti využíván nanokrystalický oxid titaničitý (TiO_2), který je aktivován UV-A zářením.

Pro praktické použití je nutný vývoj TiO_2 vrstev s co nejlepšími fotokatalytickými a mechanickými vlastnostmi[1]. Pro vytvoření titanodioxidových vrstev je v současnosti využíváno více metod, mezi základní můžeme uvést metodu Sol – Gel, metodu chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition (CVD)), fyzikální metodu depozice s využitím magnetonového naprašování (Physical Vapour Deposition (PVD)) a metodu plazmochemické depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)). Vrstvy TiO_2 , které budou zkoumány v této práci, byly vytvořeny metodou PECVD, proto zde bude rozebrána pouze tato metoda. Ostatní metody lze dohledat v literatuře[3,4].

2 Teoretická část

2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza je proces chemického rozkladu, který principiálně vychází z fotolýzy, přirozeného rozkladu některých látek působením světla. Pokud vystavíme materiál s fotokatalytickými vlastnostmi světelnému záření vhodné vlnové délky, je jeho povrchová sféra aktivována a spustí se charakteristická fotoreakce. Primárně vzniklý volný pár elektron- díra a hydrofilní radikály, druhotně vznikající kontaktem excitované molekuly fotokatalyzátoru (TiO_2) a vodní páry, rozkládají přítomné organické a anorganické substance. Principiálně dochází oxidací povrchu k eliminaci škodlivin, či jiných látek, jimž je povrch vystaven. Viz obrázek 1.



Obr. 1 : Princip fotokatalýzy [27]

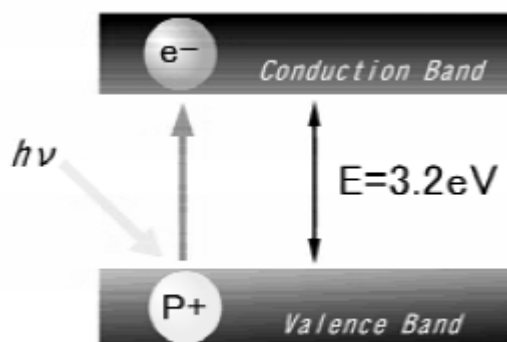
2.1.1 Průběh fotokatalýzy polovodičových látek

Dodáme-li specifické množství energie polovodičovému materiálu, dochází mezi valenčním a vodivostním elektronovým pásmem k přechodu elektronu přes zakázané pásmo. Následkem toho se v těchto pásmech vytvoří separovaná elektrická centra. Nosiče náboje poté mohou migrovat na povrch částice fotokatalyzátoru, zde reagují s přítomnými látkami v systému.

Nejčastěji používaným fotokatalyzátorem je oxid titaničitý v krystalické modifikaci anatas. Rozdíl energií jeho vodivostního a valenčního pásu je roven 3,2 eV, proto je k excitaci elektronů nutné záření o vlnové délce menší než 388nm (UV záření)[8].

2.1.2 Základní podmínka fotokatalýzy

Jak již bylo řečeno dříve fotokatalýza je děj, který je aktivovaný světelným zářením. TiO_2 je polovodič který mění svůj vysokoenergetický stav při přijetí světelné energie a uvolňuje elektrony z osvětleného povrchu. Pokud je přijímaná energie dostatečně vysoká, elektrony původně vázané ve valenční sféře excitují do sféry vodivostní. Energie, díky níž elektrony přeskočí do vodivostního pásma, je energií dané vlnové délky světelného záření. Pravděpodobnost přechodu elektronu do excitovaného stavu popisuje kvantová mechanika[1]. K přechodu elektronu dojde pouze tehdy, bude-li mít budící foton energii rovnou rozdílu energií mezi počáteční a koncovou hladinou energie elektronu[5]. Zjednodušeně je tento princip zobrazen na obrázku č. 2



Obr. 2 : Princip přechodu elektronu [28]

$$E = h \cdot \nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

kde E je energie [J]

h je Planckova konstanta [J. s⁻¹]

ν je frekvence fotonu [s⁻¹]

λ je vlnová délka [m]

2.1.3 Heterogenní fotokatalýza

Katalyzátor je látka, která ovlivňuje rychlost chemické reakce. Rozlišujeme katalýzu pozitivní a negativní:

- a) **katalýza pozitivní** \Rightarrow zvýšení rychlosti chemické reakce
- b) **katalýza negativní** \Rightarrow snížení rychlosti reakce (inhibitory)

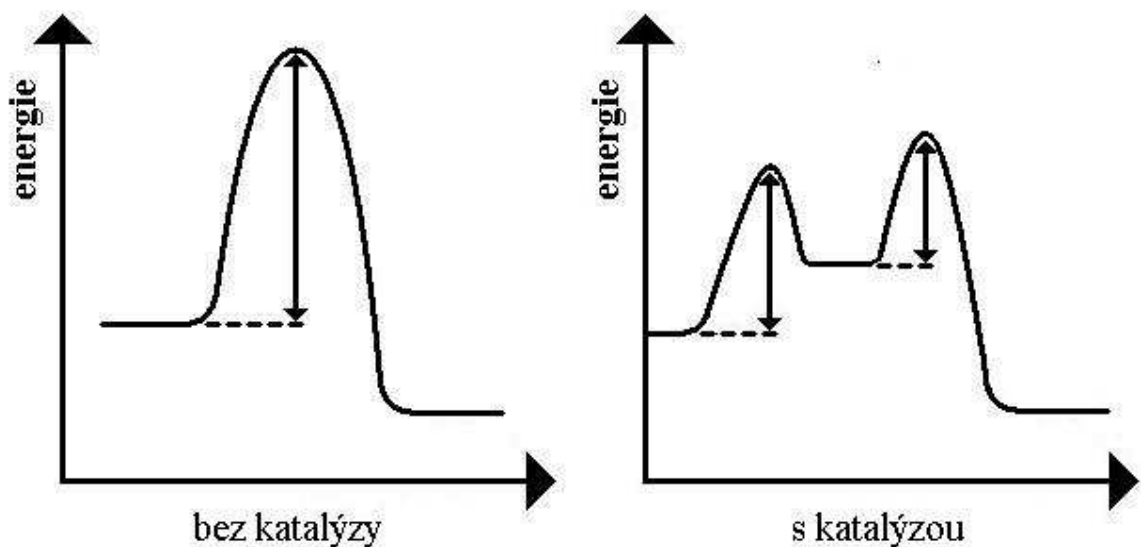
Katalyzátor se chemické reakce účastní, ale jeho chemické složení je na konci chemické reakce stejné jako na začátku, například rozklad acetaldehydu může probíhat bez katalyzátoru



nebo s katalýzou I_2



Princip katalýzy tkví v rozložení chemické reakce do více kroků, z nichž každý má nižší aktivační energii než reakce nekatalyzovaná (viz obrázek č.3).

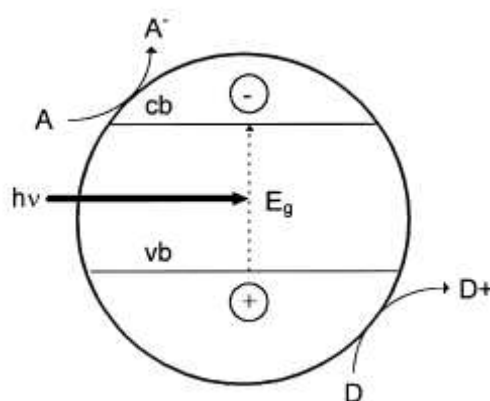


Obr.3: Princip katalýzy[29]

Dále můžeme katalýzu dělit na homogenní a heterogenní. Při homogenní katalýze je katalyzátor ve stejné fázi jako ostatní látky účastnící se reakce (zpravidla kapalně nebo plynně). Při heterogenní katalýze (někdy též kontaktní) je katalyzátor v jiné fázi (zpravidla pevně – reakce pak probíhá na povrchu katalyzátoru).

V tuhé látce (polovodiči) jsou energetické hladiny elektronů seskupené do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás se nazývá valenční a nejnižší prázdný je vodivostní. Energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu udává nejdůležitější parametr polovodičů – šířku zakázaného pásu (E_g). Jestliže má látka zakázaný pás menší než 3 eV, jedná se o polovodič. Polovodiče mohou účinkovat jako senzibilizátory pro světlem indukované redoxní procesy díky jejich elektronové struktuře sestávající ze zaplněného valenčního pásu a prázdného vodivostního pásu. Absorpce fotonu s energií větší než zakázaný pás vede k tvorbě páru elektron-díra[5, 6].

Když je foton s energií vyšší nebo stejnou jako je energie zakázaného pásu absorbován částicí polovodiče, dochází k přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu za současného vytvoření díry (h^+) ve valenčním pásu. Vzniklý pár elektron - díra se mohou rekombinovat na povrchu částice během několika nanosekund (a energie se uvolní jako teplo) nebo mohou být zachyceny na povrchu, kde mohou reagovat s donorem (D) nebo akceptorem (A) absorbovaným nebo vyskytujícím se blízko u povrchu částice. Tímto mohou být zahájeny anodické a katodické redoxní reakce[6,7].



Obr. 4: Zjednodušený diagram heterogenního fotokatalytického procesu probíhajícího na ozářeném polovodiči [6]

Poloha dolního okraje vodivostního pásu určuje redukční potenciál fotoelektronů a energetická úroveň horního okraje valenčního pásu určuje oxidační schopnost fotogenerovaných děr. Aby nedocházelo ke zbytečné rekombinaci, rychlost redukce a oxidace by měla být srovnatelná[6,7].

2.1.4 Efektivita fotokatalýzy a její ovlivnění

Efektivita fotokatalytického procesu je měřena jako kvantový výtěžek, který je definován, jako počet událostí nastávajících v průběhu absorpce fotonů. Schopnost měření aktuálně pohlcovaného světla v heterogenních systémech je velice obtížná. Toto nastává v důsledku rozptylu světla polovodičovým povrchem. Z toho důvodu se předpokládá, že veškeré světlo je absorbováno a výsledná efektivita je měřena jako celkový výnos (výtěžek) vzniklých částic. Z důvodu minimalizace možných chyb musí být brány v potaz všechny možné pravděpodobné cesty pro elektron a díru.

Kvantový výnos ϕ je dán vztah:

$$\phi = \frac{k_{ct}}{k_{ct} + k_r}$$

Kde: k_{CT} je četnost vzniku párů elektron – díra

k_T je četnost rekombinací párů elektron – díra

Z těchto poznatků nám vyplývá, že jedním z nejvíce ovlivňujících prvků v efektivitě fotokatalýzy je četnost rekombinace páru elektron – díra na povrchu polovodiče. Pro co největší využití fotokatalýzy je tedy nutné zajistit maximální dostupné zvýšení její efektivit. Toho lze dosáhnout za pomoci dvou metod:

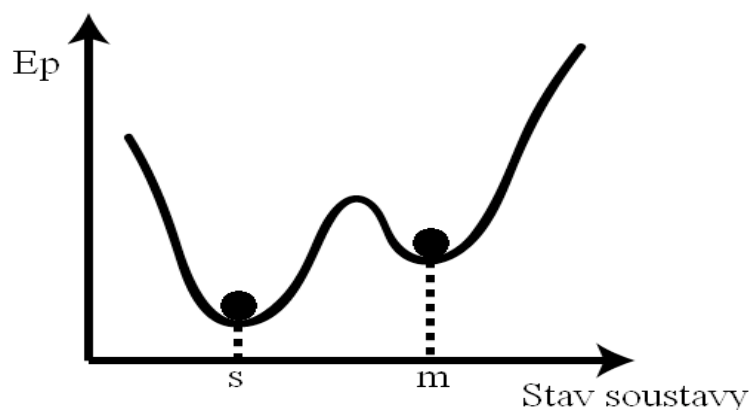
- a) **Prodloužení životnosti párů elektron – díra**
- b) **Zajištění migrace párů elektron – díra z objemu polovodiče k jeho povrchu**

Zamezení či zpomalení rekombinace fotoexcitovaného páru elektron – díra a tím prodloužení jejich životnosti je možno zajistit zachycením elektronů a děr na povrchu. K tomu lze využít například takzvaných elektronových pastí[1].

2.1.4.1 Elektronová past

Elektronové pasti prodlužují životnost páru elektron – díra, čímž dojde ke zvýšení pravděpodobnosti přechodu náboje do absorbované molekuly a tím i účinnost fotokatalýzy[1]. Elektron, na nějž nepůsobí žádná síla, má nulovou potenciální energii. Ve skutečnosti je však elektron v elektrickém poli způsobeném okolními částicemi

a jeho potenciální energie není nulová. Potenciálová jáma je oblast prostoru s nižším potenciálem vzhledem ke svému okolí. Pro představu dvourozměrné potenciálové jámy může pomoci analogie s kuličkou v jamce na obrázku 5. Ocitne-li se kulička na okraji jamky, stačí jen malý impuls a kulička do jamky spadne, což je naznačeno v poloze s (stabilní). Na dně jamky se může kulička volně pohybovat, chceme-li ale kuličku z jamky vyndat, musíme vykonat práci a zvýšit její potenciální energii (poloha m – metastabilní)[23].



Obr.5: Princip potenciálové jámy

V atomovém obalu je elektron vlivem náboje jádra (případně i okolních elektronů) uvězněn v trojrozměrné potenciálové jámě, což je elektronová past. Její „ stěny “ jsou dosti strmé. K tomu, aby elektron jámu opustil, musí zvýšit svoji energii (například absorpcí fotonu). Elektronová past je oblast prostoru s nižším potenciálem vzhledem ke svému okolí.

Pokud jsou v krystale přítomny poruchy, jako například vakance, intersticiální atomy, příměsi (cizí atomy v mřížkových nebo intersticiálních polohách), dochází k lokálnímu porušení kovalentní vazby a s poruchou může být spojen vznik lokálního energetického stavu v zakázaném pásu[9].

Jelikož jsou strukturní vady místem , kde se velmi často zachycují elektrony, jsou v materiálech poruchy struktury, to objemové i plošné, vytvářeny již při výrobě, případně dalšími technologickými úpravami.(kalení, žíhání atd.)

Schottkyho bariéra je potenciálová hranice, která vzniká při styku polovodiče s jinou fází (plynnou, kapalnou, pevnou (kov)). Její výška je rovna rozdílu výstupní práce kovu a efektivní výstupní práce polovodiče, děleného nábojem elektronu. Šířka bariéry závisí na koncentraci donorů (dárců) a akceptorů (příjemců) v polovodiči. Schottkyho bariéra má usměrňující účinek na elektrický proud[16].

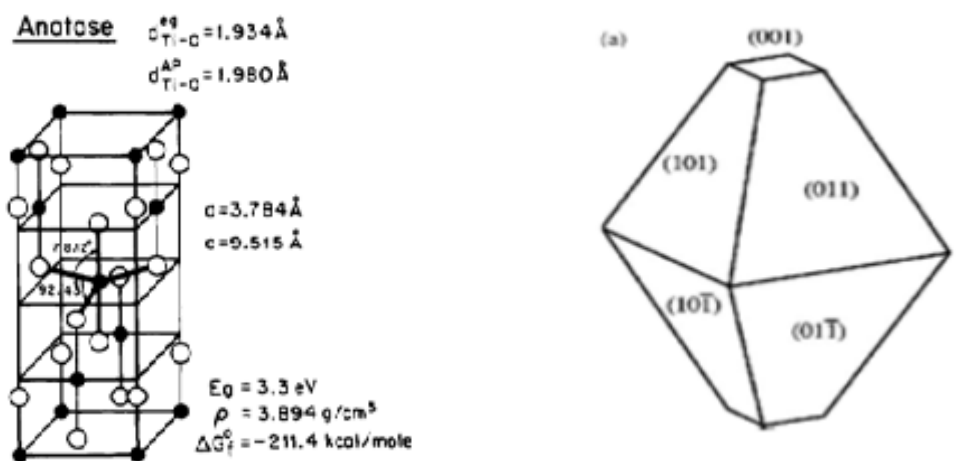
2.2 Oxid titaničitý TiO_2

Titan, jehož chemická značka je Ti, (lat. Titanium) teplota tání je rovna 1668°C , šedý až stříbřitě bílý, lehký kov, poměrně hojně zastoupený v zemské kůře. Je poměrně tvrdý a mimořádně odolný proti korozi i ve slané vodě. Při teplotách pod 0,39 K se stává supravodičem I typu. Jeho výrazně většímu technologickému uplatnění brání doposud vysoká cena výroby čistého kovu. Hlavní uplatnění nalézá jako složka různých slitin a protikorozních ochranných vrstev, ve formě chemických sloučenin slouží často jako složka barevných pigmentů. Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře, jeho obsah je odhadován na 5,7 – 6,3 g/kg. V malém množství je titan obsažen ve většině minerálů a mezi jeho nejvýznamnější rudy patří ilmenit - (FeTiO_3 oxid železnato-titaničitý) a rutil (TiO_2 - oxid titaničitý). Významné zásoby těchto minerálů se nacházejí v Austrálii, Severní Americe, Skandinávii a Malajsii. Významně je titan zastoupen i na měsíčním povrchu – horniny, které získala mise Apollo 17 obsahují přibližně 12 % TiO_2 [1,10]. Nejstabilnější, a tedy nejrozšířenější sloučeninou titanu jsou jeho oxidy, zejména oxid titaničitý (TiO_2). V přírodě se vyskytuje ve třech modifikacích – jako anatas, rutil nebo brookit[11].

2.2.1 Anatas

Anatas je minerál, který má tetragonální mřížku ($a = b = 3,782\text{\AA}$; $c = 9,502\text{\AA}$) [1,12]. Barvou je černý, šedý, šedomodrý, modrý, zelený, hnědý až hnědočervený, silně polokovově až diamantově lesklý, v jednom směru dokonale štěpný, ve druhém dobře štěpný. Je průsvitný až neprůhledný. Molární hmotnost je 79,886 [g/mol], Teplota tání 1560 [°C], Teplota varu 2900 [°C] a tvrdost podle Mohsovy stupnice je v rozmezí 5,7-6.

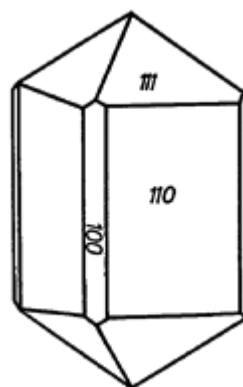
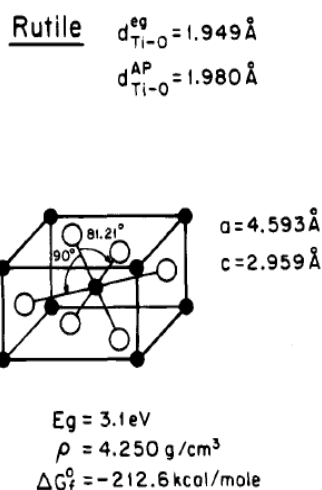
Struktura anatasu vykazuje nejčastěji přednostní orientaci krystalové roviny [1,0,1] (obr.6). Zřídka se vyskytuje i anatas s přednostní orientací [0,0,1], který je však poměrně nestabilní. Předpokládá se, že na povrchu anatasu [1,0,1] vznikají bodové poruchy podobným způsobem jako u rutilu [1,1,0].



Obr.6: Krystalové roviny a krystalografie anatasu [12,14]

2.2.2 Rutil

Rutil je stejně jako anatas a brookit oxid titaničitý, má tetragonální mřížku ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$; $c = 2,953 \text{ \AA}$). Je šedý, hnědý, červenohnědý až černý, dokonale štěpný, na štěpných plochách silně kovově lesklý. Obvykle tvoří krátce sloupcovité, dlouze sloupcovité až jehlicovité krystaly, které bývají slámově žluté[15].

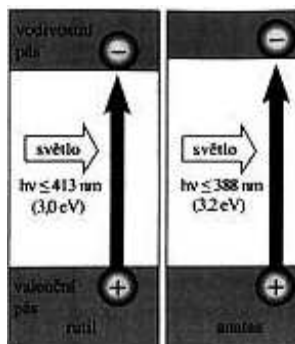


Obr.7: Krystalografie rutilu [14]

2.2.3 Fotokatalýza TiO_2

Během fotokatalytické reakce vrstva TiO_2 absorbuje UV záření a dochází k vygenerování párů elektron-díra. Vzniklé páry mohou následně reagovat s kyslíkem, přítomným v zemské atmosféře a vodou (vzdušnou vlhkostí), za vzniku hydroxylových radikálů (OH) a superoxidových aniontů (O^{2-}), které způsobí rozklad přítomných organických látek (heterogenní fotokatalýza). Vzniklé páry elektron-díra mohou také přímo rozkládat látky absorbované na povrchu fotokatalyzátoru (homogenní fotokatalýza) [17, 19]. Důsledkem absorpce UV záření TiO_2 fotokatalyzátorem je, kromě výše zmíněného rozkladu organických látek, také reakce vedoucí k tvorbě povrchových OH skupin. Přítomnost OH skupin zvyšuje povrchovou energii, což vede ke zvýšení hydrofility povrchu[18, 19]. Oxid titaničitý, který má strukturu anatasu, vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu než ostatní formy TiO_2 . Jedna z příčin spočívá v rozdílech struktur energetických pásů. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje

minimální energii světla požadovanou k tomu, aby bylo možné vybudit elektrony z valenčního pásu do pásu vodivostního. Pro oxid titaničitý ve formě anatasu je tato energie 3,2 eV (elektronvolt), což odpovídá UV světlu o vlnové délce 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu pro formu rutilu je 3,0 eV, což odpovídá UV světlu o vlnové délce 413 nm viz obr.č. 8.



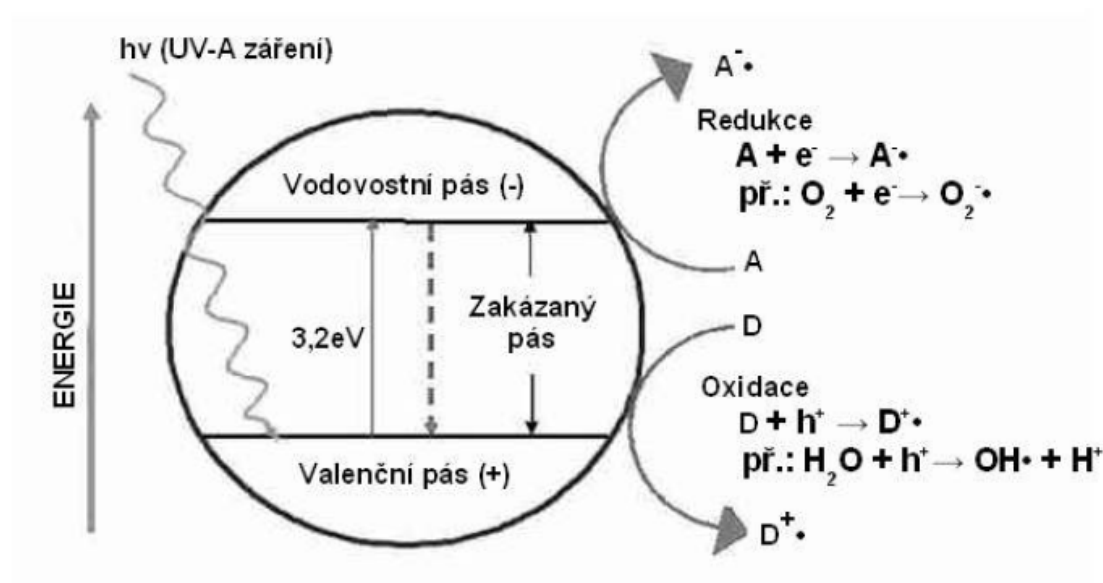
Obr.8: Energetický diagram pro TiO_2 a důležité elektrochemické potenciály [17,19]

V technické terminologii označuje energie zakázaného pásu pro polovodič minimum energie potřebné k přeskočení elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního, což může vyvolat vznik elektrické vodivosti (fotokonduktivity). Ve valenčním pásu vznikají tzv. „díry“, které jsou způsobeny nepřítomností elektronů. Tyto díry mohou reagovat s vodou a vytvořit tak vysoce reaktivní hydroxylový radikál (OH). Díry i hydroxilové radikály jsou velmi silná oxidační činidla.

Fotokatalytická reakce začíná vystavením oxidu titaničitého světlu a probíhá vždy za přítomnosti vzdušného kyslíku. Poté, co je světlo absorbováno oxidem titaničitým, vznikají dva typy nosičů nábojů – elektrony (e^-) a díry (h^+). Ve vodivých materiálech, tzn. v kovech, jsou tyto páry nábojů bezprostředně rekombinovány. Na polovodičích jako je TiO_2 však existují po delší časové období. Poměr rychlosti rekombinace elektronů a děr k rychlosti tvorby párů elektron – díra je dobrým indikátorem maximální účinnosti fotokatalytického rozkladu přiléhajících (adsorbovaných) molekul vody (vzdušná vlhkost). Když jsou tyto adsorbované molekuly zoxidovaly děrami, vytváří se hydroxilové radikály (OH).

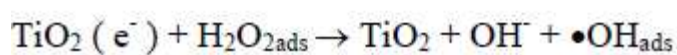
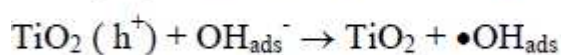
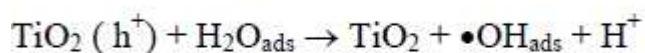
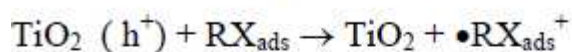
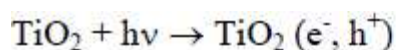
Tyto radikály pak mohou reagovat s organickými sloučeninami, vytvářejíce z počátku volné radikály (nestabilní molekuly, které mají jeden nespárovaný elektron). Přítomný molekulární kyslík má také nespárované elektrony, a proto ochotně reaguje s těmito volnými radikály. Vytváří organické peroxidové radikály, které k tomu, že obsahují nespárovaný elektron, obsahují nyní také dva kyslíky, a mohou se tudíž

účastnit řetězových reakcí a rozkládat organické materiály [17, 19]. Princip fotokatalytické reakce TiO_2 je zobrazen na obrázku č.9.



Obr.9: Princip TiO_2 fotokatalýzy [1]

Předpokládá se, že při fotokatalýze TiO_2 probíhají tyto základní reakce redukce a oxidace absorbantů[1,14]:



2.2.4 Vytváření tenkých vrstev TiO_2

Jelikož probíhá fotokatalýza na povrchu TiO_2 je pro nás zbytečné vytvářet silné vrstvy tohoto polovodiče. Z tohoto důvodu je snaha o výrobu co možná nejtenčích nanokrystalických vrstviček, které jsou vysoce přilnavé k povrchu substrátu, který musí být odolný vůči fotokatalytickému napadení. Pro přípravu tenkých vrstev je možno využít rozličné druhy výroby. Je možné je rozdělit na dvě skupiny :

a) „Mokrý“ depozice

- Elektrolytické nanášení
- Nátěry a nástřiky
- Metoda Sol-gel

b) „Suchá“ depozice

- CVD – Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
- PVD – Fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)
- PECVD- Plazmochemická depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

Každá z metod má různé modifikace, jejichž využití záleží na druhu použitého substrátu, na výsledném tvaru, tloušťce vrstvy a dalším.

Pro svoji bakalářskou práci jsem vytvářel nanovrstvy TiO_2 pomocí metody PECVD, proto se jí budu snažit maximálně dopodrobna popsat, ostatním metodám se zde věnovat nebudu

2.2.4.1 Depoziční metoda PECVD

Rozvoj plazmochemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především naléhavou potřebou snížit procesní teplotu při vytváření vrstev klasickou chemickou syntézou, tj. metodou CVD. Takovou možnost fyzikálně chemické metody poskytují, když chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. Proto se tyto metody, využívající plazmatu k vyvolání požadované chemické reakce, obvykle nazývají metody PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – plazmochemická depozice z plynné fáze)[20].

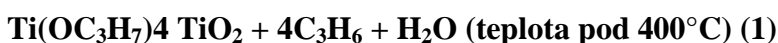
Depozice tenkých vrstev metodou PECVD využívá aktivace pracovní směsi ve výboji obklopujícím povrch povlakovaných předmětů. V plazmatu tohoto výboje dochází k molekulární excitaci jednotlivých komponent pracovní směsi, která indukuje

syntézu vrstev novým procesem bez nutnosti ohřevu povlakovaného předmětu na vysokou teplotu [20].

Možnost vytváření plazmatu v zařízeních pracujících na principu PECVD může být výhodně využita i k čištění povrchu předmětů odprašováním bezprostředně před depozicí vrstev. Tím lze příznivě ovlivnit adhezi tenkých vrstev vytvářených PECVD procesem při nízkých teplotách [20].

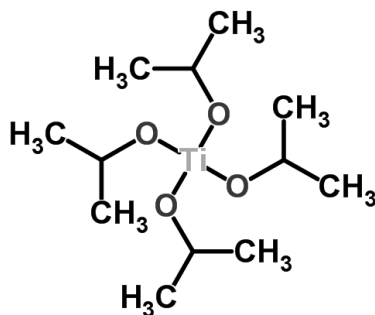
Pro generování plazmatu lze použít elektrické pole, a to buď stejnosměrné, vysokofrekvenční nebo mikrovlnné. Přenos vysokofrekvenčního výkonu do plazmatu může být kapacitní, nebo induktivní. Při kapacitně vázaném výboji je možné různé uspořádání elektrod, např. pro povlakování rovinných substrátů je výhodnější depoziční nádoba s rovinnými paralelními elektrodami, pro povlakování válcových a tvarových předmětů je naopak výhodnější uspořádání s koncentrickými válcovými elektrodami. Induktivně vázaný výboj umožňuje bez-elektrodové uspořádání a je využíván pro velké výkony [20, 21].

Jedním z nejčastěji používaných prekurzorů při depozicích tenkých TiO₂ vrstev metodou PECVD Titanium IV iso-propoxid (Ti[OCH(CH₃)₂]₄ – TTIP. Reakce a procesy, které probíhají během depozice vrstev metodou CVD při použití TTIP jako zdroje titanu, byly studovány Gladfilterem a kolektivem. V závislosti na teplotě při depozici byly formulovány následující reakce:



Tyto rovnice lze formulovat pouze pro procesy bez použití plazmového výboje, neboť plazmatické procesy jsou z hlediska fyzikálního i chemického velmi komplikované.

Jednoznačná charakteristika těchto dějů nebyla dosud formulována [20, 22].



Obr. 10: Strukturní vzorec TTIP [30]

3 Použité experimentální metody

Praktická část mé bakalářské práce se sestávala z depozice TiO_2 vrstev nízkotlakou metodou PECVD. Vrstvy, které byly vytvořeny na laboratorních sklech, byly následně rozřezány na více vzorků, na kterých bylo následovně provedeno tepelné zpracování, které spočívalo v žíhání vzorků v horizontální muflové peci HT Ceramic (HTH8) při teplotách 200°C až 500°C.

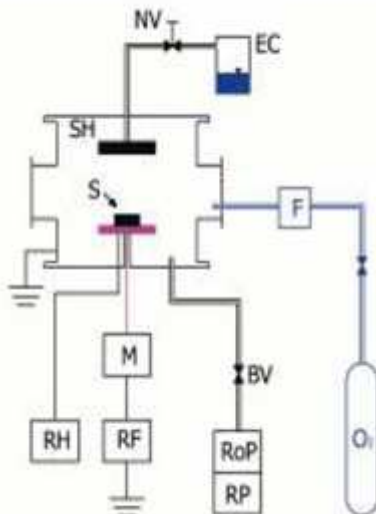
Jako základní metoda pro určení fotokatalytické aktivity byla použita metoda rozkladu organického barviva AO7.

Skenování morfologie povrchu a měření drsnosti bylo prováděno pomocí AFM mikroskopu Integra probe Nanolaboratory (NT-MDT) na katedře biologie-fyziky přírodovědecké fakulty UJEP v Ústí nad Labem.

Tenké vrstvy TiO_2 pro moji bakalářskou práci byly deponovány na KMT Technické univerzity v Liberci. V následující kapitole bude podrobně popsána aparatura, na níž bylo samotné nanášení titanodioxidové vrstvy prováděno.

3.1 Depoziční aparatura PECVD

Jedná se o zařízení využívající vysokofrekvenční generátor. Na obr. 10 je znázorněno schéma depoziční aparatury, ve kterém jsou deponovány vrstvy TiO_2 na porézní substráty metodou PECVD. Jedná se o nízkotlaký planární reaktor s kapacitně vázaným RF výbojem.



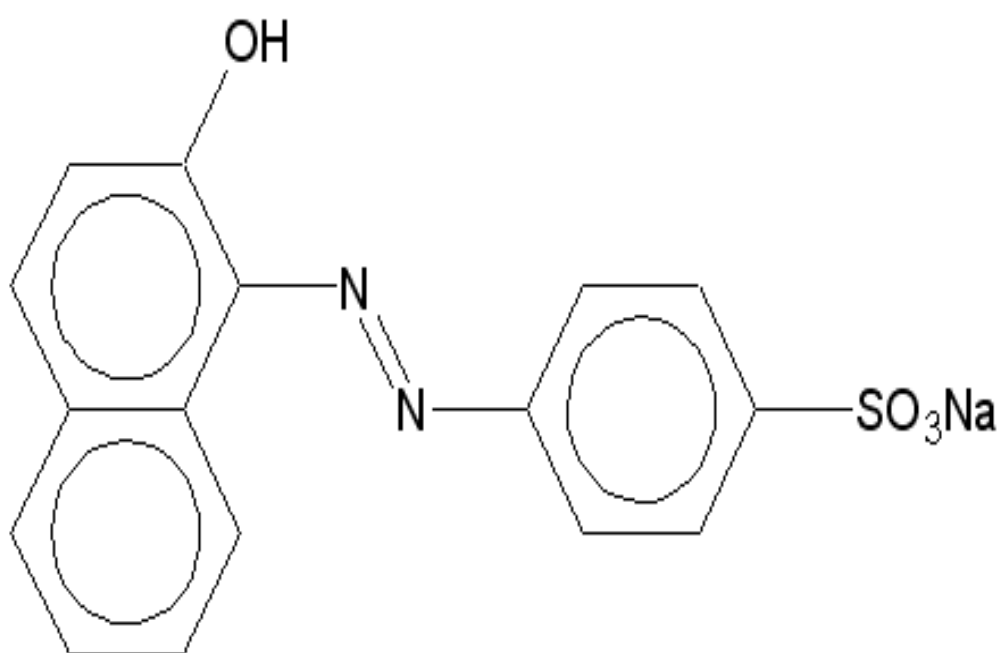
Obr.11: Schéma aparatury pro depozici TiO_2 vrstev – substrát na RF elektrodě (kde S - substrát, SH - sprchová uzemněná elektroda, M – přizpůsobovací impedanční jednotka, RF – vysokofrekvenční generátor, RH – odporový ohřev, RoP – rotační olejová vývěva, RP – Rootsova vývěva, NV – jehlový ventil, EC – výparník, BV- motýlkový ventil, F – hmotový průtokoměr) [1]

Aparatura je sestavena z uzemněné nerezové komory, RF elektrody, čerpacího systému, přívodu plynů a měřících zařízení. Čerpací systém tvoří rotační a Rootsova vývěva. Jejich ochrana proti chemickým produktům vytvořených během depozice je zajištěna vymrazovacím zařízením, které je chlazeno tekutým dusíkem. Tlak v aparatuře je nastavován pomocí škrcení rychlosti sání motýlkovým ventilem umístěným na výstupu z komory. Průtok plynů je řízen průtokoměry. Vysokofrekvenční elektroda je napájena z RF generátoru vysokého napětí s frekvencí 13,56 MHz a maximálním výkonem 300W. Maximální efektivita přenosu RF napětí na elektrodu je zajištěna vyrovnávací impedanční jednotkou. K aparatuře byl připojen výparník s tekutým TTIP, jako zdrojem titanu. Regulace průtoku par prekursoru je zajištěna jehlovým ventilem. Aktivní prostor komory velikosti 220x200 mm, tj. objem cca 7 l.

3.2 Metody hodnocení TiO₂ vrstev

3.2.1 Rozklad modelové organické látky

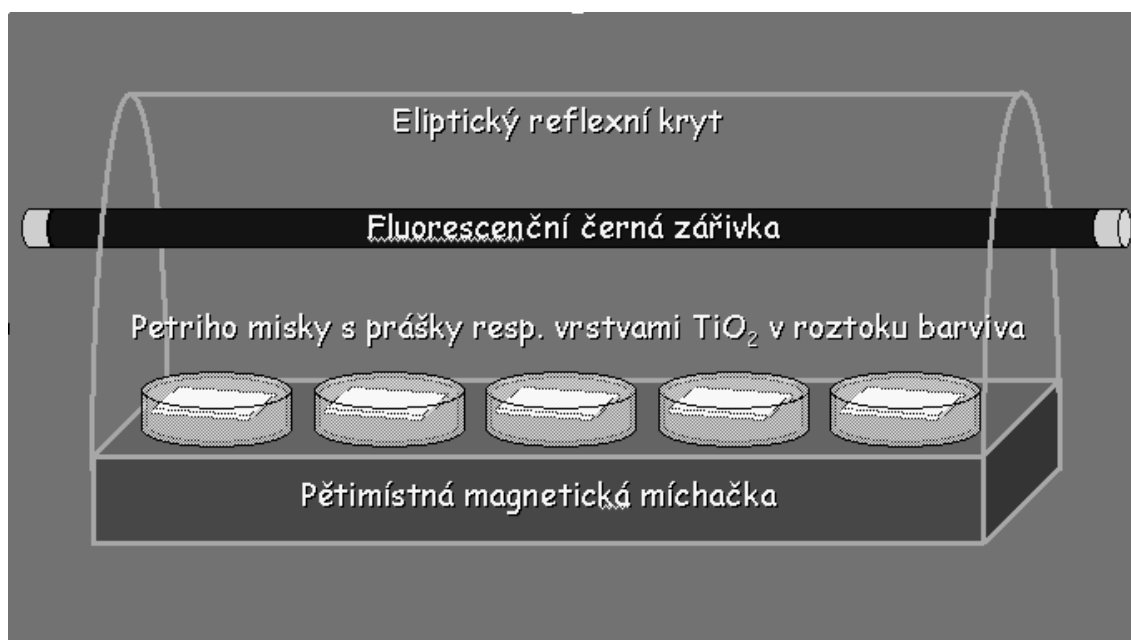
Metodika testů fotokatalytického rozkladu organických látek byla vyvinuta v ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR ve spolupráci s VŠCHT Praha. Za modelovou látku, která splňuje všechny dané požadavky, bylo vybráno organické barvivo **Acid Orange 7** (AO7) C₁₆H₁₁N₂NaO₄S (4- ((2-hydroxy-1-naftyl) azo) benzensulfonan sodný) na kterém byla zkoumána kinetika rozkladu na fotokatalytických TiO₂ vrstvách [1].



Obr. 12: Strukturní vzorec AO7[31]

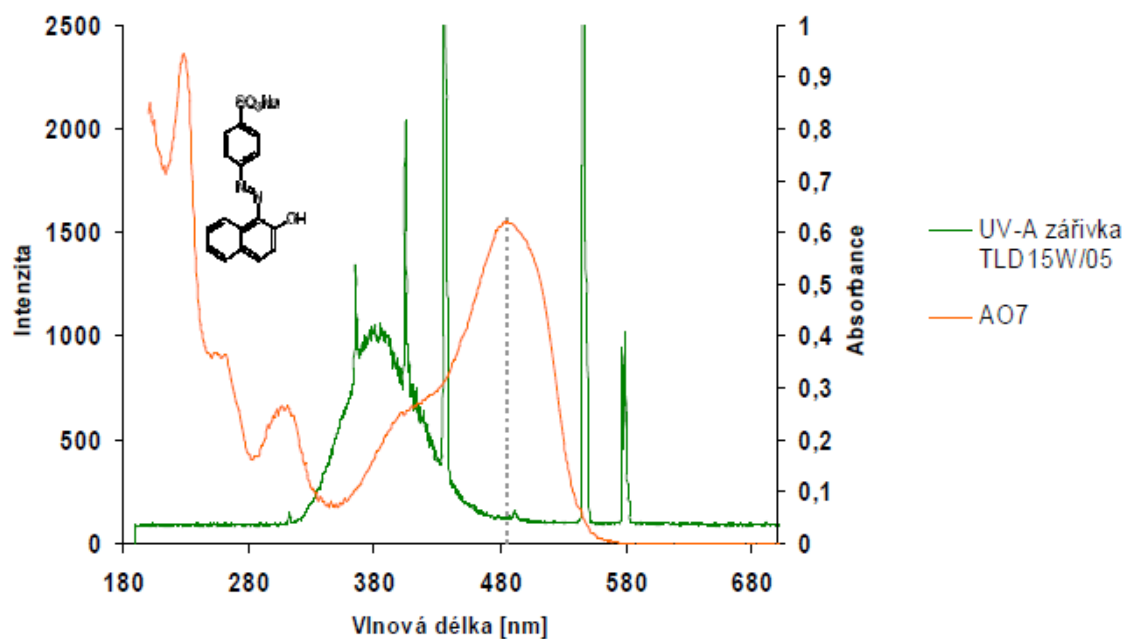
3.2.1.1 Metodika rozkladu AO7

Vzorky s deponovanou TiO₂ vrstvou byly vloženy do 25 ml AO7 a následně umístěny na elektromagnetickou míchačku kde byly ozařovány UV-A zářivkou s maximální intenzitou při 365 nm. UV zářivka byla umístěna přibližně 100 mm nad vzorky a pracovní teplota byla pomocí ventilace udržována zhruba na teplotě 32°C.



Obr.13: Zařízení pro testování fotokatalytického rozkladu [19]

Optické emisní spektrum použité zářivky a absorpční spektrum AO7 je na obrázku 13.



Obr.14: Optické emisní spektrum zářivky Philips TLD 15W/05 a absorpční spektrum modelové látky AO7 s absorpčním maximem při 485 nm [1]

3.2.1.1.1 Výpočet fotokatalytické aktivity

Kinetika fotokatalytického rozpadu byla vyhodnocena ze změn koncentrace AO7 jako funkce doby osvitu. Koncentrace AO7 byla stanovena z absorbance na spektrofotometru UV/ VIS 916 Perkin Elmer 485 nm [1]. Předpokládá se, že reakce je zpočátku reakcí 1. řádu, tzn. monomolekulární reakce, zanedbává se vliv meziproductů, které, jak bylo prokázáno, neabsorbují ve sledované oblasti spektra[14]. Rychlost reakce je v takovém případě přímo úměrná koncentraci, viz. rovnice

$$\frac{dc}{dt} = -Kr * c \quad (1)$$

kde Kr [h^{-1}] je hledaný reakční koeficient c [$mol * dm^{-3}$] je koncentrace po ozáření UV-A lampou. Po integraci dostáváme rovnici ve tvaru

$$\ln(c) = -Kr * t + k \quad (2)$$

kde k [$mol * dm^{-3}$] je počáteční koncentrace. Rovnice (2) je v semilogaritmických souřadnicích rovnicí přímky se směrnicí Kr . Reakční koeficient je tedy dán výrazem

$$Kr = \ln\left(\frac{k}{c}\right) * \frac{1}{t} \quad (3)$$

Výsledný rychlostní součinitel r [$dm^3 * h^{-1} * W^{-1}$] je normalizován na objem měřeného vodného roztoku AO 7 V [dm^3], geometrickou ozařovanou plochu vzorku S [m^2] a intenzitu dopadajícího záření P [$W.m^{-2}$] a je vypočten dle rovnice (4).

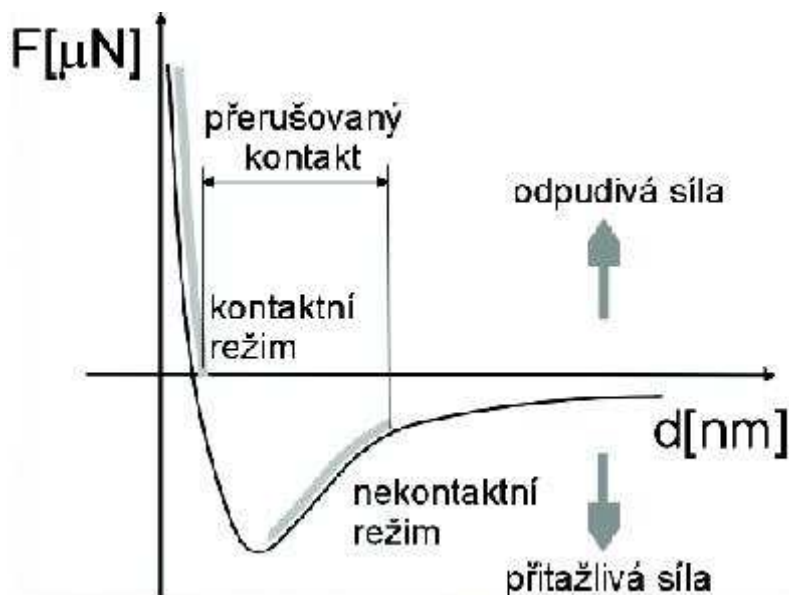
$$r = Kr * \frac{V}{S * P}$$

Rychlostní součinitel r slouží v této práci k základnímu hodnocení fotokatalytické aktivity TiO_2 vrstev.

3.2.2 Morfologie povrchu TiO_2

3.2.2.1 Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy - AFM)

AFM využívá sondu, která rastruje povrch vzorku ostrým hrotem. Hrot je několik μm dlouhý s poloměrem zakřivení okolo 10 nm. Je umístěn na volném konci raménka (cantileveru), které je dlouhé 100 až 200 μm . Mezi hrotem a povrchem vzorku lze při malých vzdálenostech (max. několik desítek nm) pozorovat nezanedbatelné silové působení. Při tomto silovém působení se uplatňují především odpuzivé a přitažlivé síly krátkého dosahu (van der Waalsovy síly, kapilární síly, Pauliho odpuzivé síly, aj.). Tyto síly působí u jakéhokoliv vzorku nezávisle na jeho vodivosti, proto hrot ani povrch vzorku nemusí být vodivé, což je velká výhoda této metody oproti STM (Scanning Tunneling Microscopy). Vzájemné silové působení mezi hrotem a povrchem vzorku způsobuje ohyb a odklon raménka. Ohyb raménka je snímán citlivým (zpravidla laserovým) snímačem. Na základě tohoto snímání je pak pomocí počítače vytvářen celkový obraz povrchu vzorku. Aby rozlišení změn topografie povrchu zkoumaného vzorku bylo co největší, využíváme při měření strmějších oblastí uvedené závislosti (viz. obrázek 3.3). Podle oblasti závislosti, ve které pracujeme, rozlišujeme kontaktní a nekontaktní režim AFM [24, 25, 26].



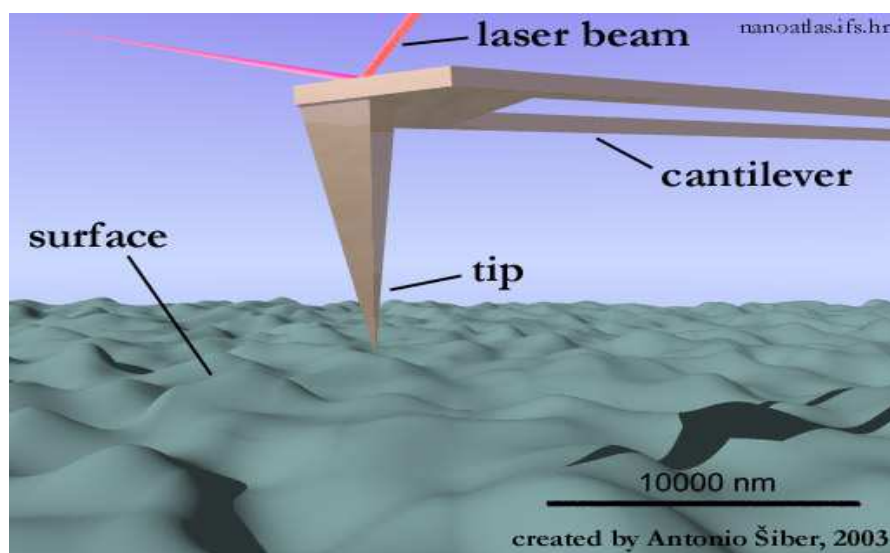
Obr.15: Závislost výslednice působících atomárních sil na vzdálenosti hrotu od povrchu [24]

V kontaktním režimu AFM je udržován jemný mechanický kontakt mezi hrotem a povrchem vzorku. Jejich vzájemná vzdálenost je max. 0,1 nm. Tuhost raménka, na němž je upevněn hrot, musí být nižší, než je vazebná síla mezi atomy vzorku. Výsledná síla působící mezi hrotem a povrchem je odpuzivá a pohybuje se v rozmezí od 10^{-8} N po 10^{-6} N. Kontaktní režim lze provozovat ve dvou modifikacích: s konstantní výškou nebo s konstantní silou. V první z nich se hrot pohybuje ve vodorovné rovině XY a měří se ohnutí raménka. V druhé modifikaci se prostřednictvím zpětné vazby udržuje konstantní ohyb raménka a mění se poloha hrotu vzhledem k ose Z. Častěji se využívá modifikace s konstantní silou. Měření je sice pomalejší, ale přesnější. Při nekontaktním režimu AFM raménko s hrotem kmitá v blízkosti povrchu vzorku, přičemž jejich vzájemná vzdálenost kolísá od 1 nm po několik desítek nm. Výsledná síla mezi hrotem a povrchem vzorku je přitažlivá a pohybuje se okolo 10-12 N. Měření je proto obtížnější než v kontaktním režimu. Jestliže se mění průměrná vzdálenost hrotu od povrchu vzorku, dochází ke změně rezonanční frekvence a amplitudy kmitů hrotu. Na základě sledování těchto změn se pak prostřednictvím počítače vytváří obraz topografie povrchu vzorku. Při nekontaktním režimu AFM se dosahuje nižšího rozlišení než při kontaktním režimu. Přesto je nekontaktní režim výhodnější pro studium měkkých a pružných vzorků, protože při něm nedochází k poškození či kontaminaci povrchu vzorku [24, 25, 26].



Obr. 16: AFM Integra probe Nanolaboratory na němž byly měřeny naše vzorky [32]

Při některých měřeních se využívá tzv. poklepový režim AFM. Při tomto režimu raménko s hrotem také kmitá v blízkosti povrchu vzorku. Rozkmit raménka je ovšem větší než v předchozím případě. Proto dochází k občasnému dotyku hrotu s povrchem. Obraz je tu opět vytvářen na základě sledování změn rezonanční frekvence a amplitudy kmitů hrotu. Tento režim je výhodnější než kontaktní, pokud hrozí nebezpečí poškození vzorku. Je také výhodnější než nekontaktní režim, a to v případě, že snímáme povrch, který má větší rozpětí v ose z. Příčné rozlišení AFM obrazu je určeno dvěma faktory: velikostí obrazu a křivostí špičky hrotu. Ostřejší typy hrotů pro AFM mají poloměr křivosti okolo 5 nm. Při využití těchto hrotů může být dosaženo příčného rozlišení o velikosti 1 až 2 nm. Pomocí AFM bývá snímána zpravidla čtvercová oblast povrchu vzorku, která je rovnoměrně rozdělena na 512 x 512 měřících bodů. Oblast o rozměrech 1mm x 1mm tedy můžeme nasnímat s rozlišením okolo 2 nm ($512 \gg 1\text{mm}$). Pokud tedy předpokládáme, že je využito ostřejších typů hrotů, pak má tato oblast optimální rozměry pro AFM měření. Jsou-li rozměry snímané oblasti větší, je rozlišení povrchu vzorku menší pouze vlivem její větší velikosti. Zmenšíme-li rozměry snímané oblasti pod optimální hodnotu ($1\text{mm} \sim 1\text{mm}$), pak se vzhledem k velikosti poloměru křivosti použitého hrotu rozlišení obrazu nezvětší. Pomocí AFM tedy nelze dosáhnout věrného atomárního rozlišení.[24, 25, 26]



Obr. 17: Princip měření pomocí AFM [33]

3.2.2.2 Měření drsnosti

Pro vyhodnocení AFM drsnosti byla použita metoda RMS (Root Mean square), což je statistická, efektivní hodnota, měřící velikost měnící se veličiny.

4 Experiment, výsledky a závěr

4.1 Parametry depozice metodou PECVD

PECVD depozice je velice komplikovaný proces, ve kterém nelze oddělit vlivy jednotlivých parametrů na výsledné vlastnosti. Chemické děje probíhající při procesu depozice i výsledné vlastnosti TiO_2 vrstev jsou závislé na depozičních parametrech jako například tlak; umístění, předpětí a teplota substrátu; výkon, způsob buzení výboje; předehřev, průtok prekurzoru, průtok dalších plynů atd.[1]

Všechny vzorky použité při této práci byly deponovány metodou PECVD za těchto depozičních podmínek:

Doba depozice – 2h

Umístění substrátu – na RF elektrodě

Výkon RF generátoru – 50W

Teplota substrátu – 50°C

Tlak – 20Pa

Průtok plynu – Kyslík – 60 sccm

Prekurzor – TTIP – teplota předehřevu 60°C

4.2 Hodnocení fotokatalytické aktivity

4.2.1 Tepelně neupravené vrstvy TiO₂

Titanodioxidové vrstvy, nanesené na laboratorní skla, jsem pro hodnocení fotokatalytické aktivity rozřezal na více dílů, tyto vzorky byly posléze označeny J1, J2, J3, J4, J5, J6, J7, J8, J9, J10 a J11. Při přípravě měření rozkladu modelové organické látky AO7 byl vzorek J3 poškozen, tudíž byl z finálního měření vynechán.

Jak již bylo popsáno výše, hodnocení rozkladu je založeno na principu změny koncentrace AO7 po ozáření UV-A zářením. Za tímto účelem bylo tedy nejdříve nutné určit počáteční koncentraci *Acid orange 7*. Po provedení tohoto měření na UV/ VIS spektrofotometru byla hodnota počáteční koncentrace stanovena

$k = 0,0321 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$. Poté byly jednotlivé vzorky ponořeny do 25 ml AO7, následně umístěny na elektromagnetickou rotační míchačku kde byly ozařovány UV – A zářením po dobu 8 hodin. Ozařování probíhalo zároveň na dvou míchačkách. Po ukončení ozařování byly vzorky s TiO₂ vrstvami vyjmuty z nádob s AO7 a následně bylo provedeno měření za účelem zjištění finální koncentrace *Acid orange 7*, tepelně neupravených vrstev TiO₂. Toto měření se provádělo na pěti vzorcích, s pěti opakováními na každém z nich. Z naměřených koncentrací byly pomocí vzorců (3) a (4) vypočteny rozkladové rychlosti nežíhaných vrstev. Z těchto hodnot byla pomocí aritmetického průměru spočtena hodnota rozkladové rychlosti neupravených TiO₂ vrstev $r = 2,75 \cdot 10^{-6} [\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}]$ se směrodatnou odchylkou $1,92 \cdot 10^{-7}$.

4.2.2 Tepelně upravené vrstvy TiO₂

V dalším pokusu jsem se zaměřil na možnost ovlivnění deponované TiO₂ vrstvy pomocí tepelného zpracování. Vzorky J1, J2, J4, J5, J6, J7, J8 a J10 byly tepelně zpracovány žíháním v horizontální muflové peci HT Ceramic (HTH8).



Obr.18: Horizontální muflová pec

Žíhání vzorků probíhalo v rozmezí teplot 100°C až 500°C. Tepelné zpracování se provádělo u všech teplot podle stejného technologického postupu. Nejdříve se pec zahřála na požadovanou teplotu, poté do ní byl vsazen vzorek s deponovanou vrstvou TiO₂. Poté co pícka opět dosáhla požadované teploty, byl vzorek tepelně zpracováván po dobu 2 hodin za konstantní teploty. Po uplynutí 2 hodin byl vzorek z pece vytažen a nechal se zchladnout na vzduchu pokojové teploty (cca 22°C).

Tepelně upravené titanodioxidové vrstvy byly poté podrobeny testu na zjištění fotokatalytické aktivity. Tento test probíhal podle stejného technologického postupu jako v případě měření tepelně neupravených TiO₂ vrstev.

Při tomto testu byly zjištěny hodnoty koncentrací AO7, které jsou uvedeny v tab. č.1.

Tab.1: *Koncentrace tepelně zpracovaných vrstev TiO₂*

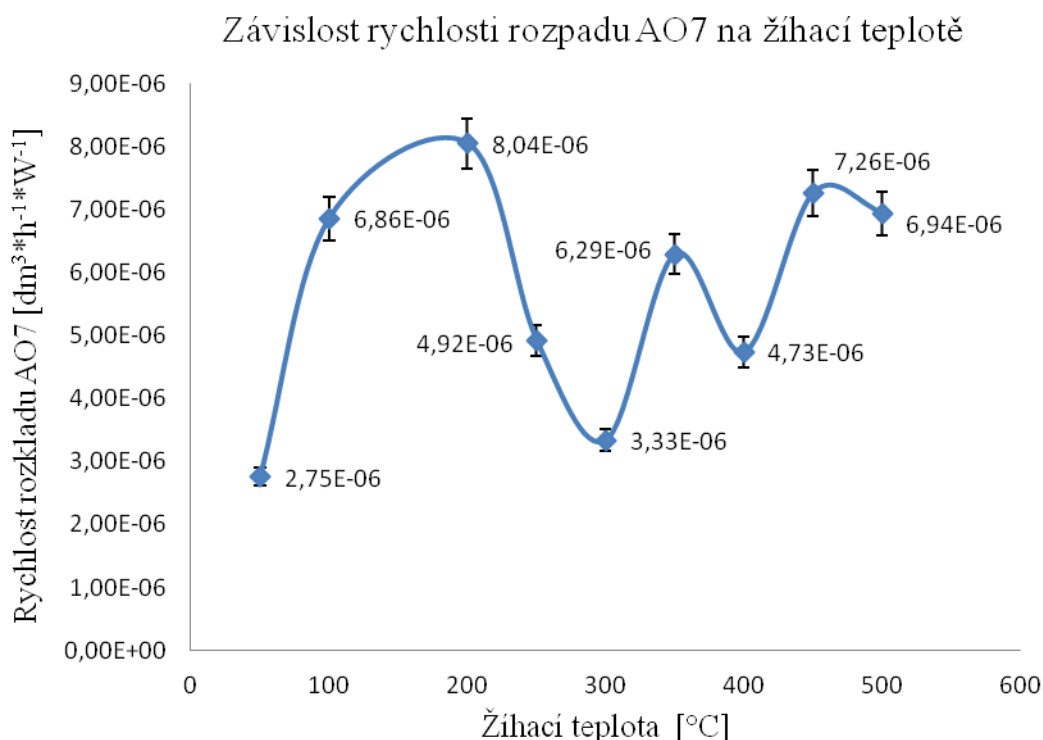
Teplota žíhání [°C]	Naměřené hodnoty [mmol/dm ³]					Průměr
	I	II	III	IV	V	
500	0,026	0,0219	0,0222	0,0222	0,0221	0,02288 ± 0,00156384
450	0,0238	0,0232	0,0233	0,0232	0,0232	0,02334 ± 0,00023324
400	0,025	0,0258	0,0261	0,0259	0,0261	0,02578 ± 0,00040694
350	0,0254	0,0256	0,0247	0,0248	0,0247	0,02504 ± 0,00038262
300	0,0266	0,0282	0,0278	0,0276	0,0279	0,02762 ± 0,00054553
250	0,0249	0,0252	0,0256	0,0265	0,0256	0,02556 ± 0,00053889
200	0,0223	0,0221	0,021	0,0205	0,0204	0,02126 ± 0,00079649
100	0,0262	0,0257	0,0259	0,0258	0,0254	0,0254 ± 0,00026077

Následně byly opět pomocí vzorců (3) a (4) zjištěny hodnoty pro *reakční koeficient* a *rychlost rozkladu* AO7 tepelně upravených TiO₂ vrstev.

Tab.2: *: Hodnoty pro reakční koeficient a rychlost rozkladu AO7 tepelně upravených TiO₂ vrstev.*

Teplota tepelné úpravy [°C]	Počáteční koncentrace [mmol/dm ³]	Finální koncentrace [mmol/dm ³]	Plocha skel [m ²]	Reakční koeficient [h ⁻¹]	Rychlost rozkladu [dm ³ *h ⁻¹ *W ⁻¹]
500	0,0321	0,02288	5	4,232E-02	6,941E-06
450	0,0321	0,02334	4,5	3,984E-02	7,259E-06
400	0,0321	0,02578	4,75	2,741E-02	4,731E-06
350	0,0321	0,02504	4,05	3,105E-02	6,286E-06
300	0,0321	0,02762	4,62	1,879E-02	3,335E-06
250	0,0321	0,02556	4,75	2,848E-02	4,916E-06
200	0,0321	0,02126	5,25	5,150E-02	8,044E-06
100	0,0321	0,0254	3,5	2,926E-02	6,856E-06

Data, která jsem získal z měření, jsem nakonec použil k výslednému vyhodnocení vlivu tepelné úpravy TiO₂ na rychlost a efektivitu rozkladu modelové organické látky *Acid orange 7*. Tato závislost je zobrazena v grafu č.1.

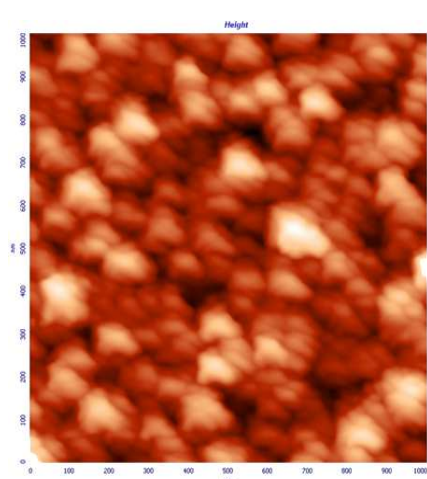


Graf č.1: Závislost rychlosti rozpadu AO7 na žíhací teplotě

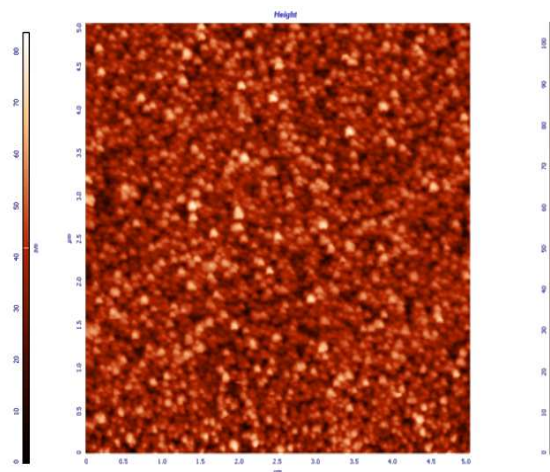
V grafu č.1 je zřetelné, že velmi dobrých fotokatalytických vlastností dosahovala vrstva žíhaná při teplotě 200°C. Z technologického hlediska se jedná o velice zajímavou skutečnost, ukazuje se, že pro zvýšení efektivity není nutný ohřev TiO₂ vrstvy na vysoké teploty, což je výrazným pozitivem z ekonomického hlediska. Tyto výsledky jsou potvrzením výzkumu práce Ing. Pavlína Hájkové, Ph.D., která ve své dizertační práci deponovala vrstvy TiO₂ metodou PECVD a v oblasti teplot 150 až 250°C dosáhla obdobně pozitivních výsledků vysoké fotokatalytické aktivity vrstev. Spojnice trendu v grafu je zanesena pouze pro větší přehlednost, nemá žádnou vypovídající vlastnost.

4.3 Hodnocení morfologie a drsnosti vrstev TiO_2 pomocí AFM

K vyhodnocení morfologie a drsnosti byla využita technologie mikroskopie atomárních sil. Nejdříve byly zkoumány vzorky deponované vrstvy TiO_2 , která nebyla tepelně zpracována žháním. Při tomto měření byla určena počáteční morfologie vrstvy, která následně sloužila jako referenční vzorek, ke kterému se vztahovaly ostatní, již tepelně zpracované, vrstvy. Na obrázcích č.19 a č.20 je zobrazena původní, tepelně neupravená, vrstva.



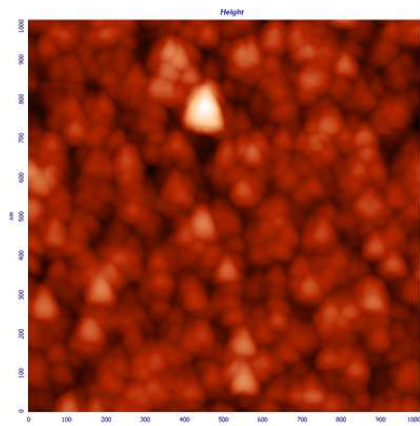
Obr.19: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$



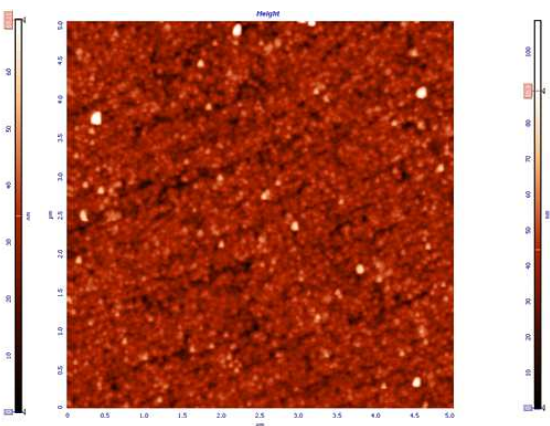
Obr.20: AFM TiO_2 vrstvy $5 \times 5 \mu\text{m}$

Povrch tepelně nezpracované TiO_2 byl charakteristický velkou členitostí povrchu. Povrchové útvary mají složitou strukturu, jsou nesourodé, s náznakem směrové orientace a s AFM drsností 13,52nm. Tato vrstva vykazovala při testech nejmenší fotokatalytickou aktivitu.

Na obrázcích č. 21 a č. 22 jsou vzorky TiO_2 vrstvy tepelně zpracovány na 200°C .



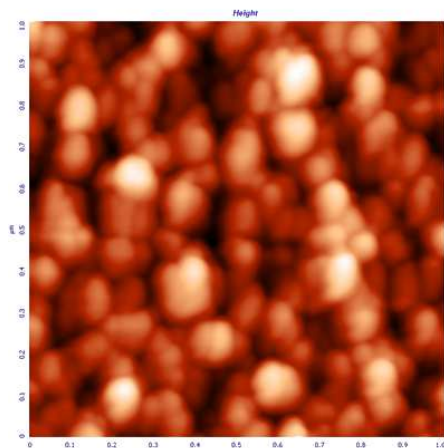
Obr.21: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$



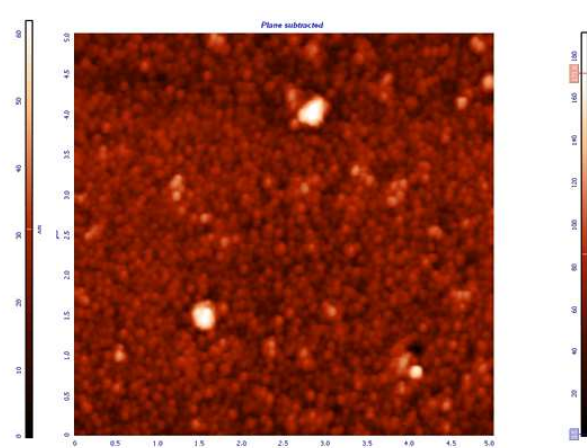
Obr.22: AFM TiO_2 vrstvy $5 \times 5 \mu\text{m}$

Titanodioxidová vrstva žíhaná po dobu 2 hodin na teplotu 200°C vykazovala AFM drsnost 9,3nm , povrch byl výrazněji jemnější než u vrstvy tepelně neupravené. Tato vrstva se vyznačovala největší fotokatalytickou aktivitou.

Na obrázcích č. 23 a č. 24 jsou vzorky TiO_2 vrstvy tepelně zpracovány na 250°C.



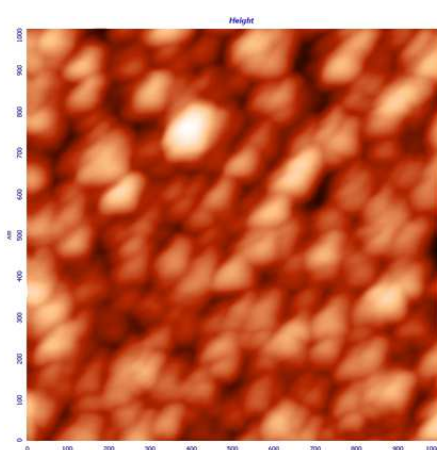
Obr.23: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$



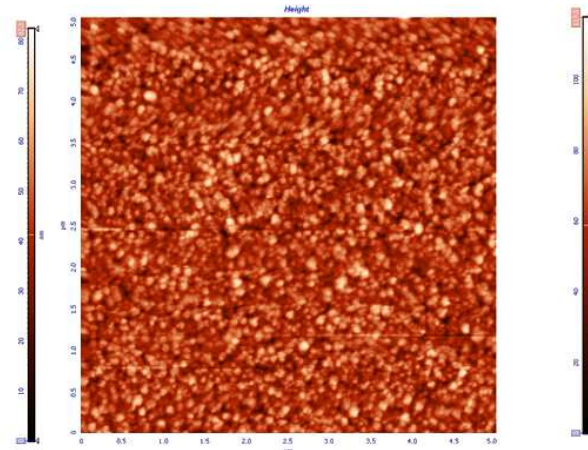
Obr.24: AFM TiO_2 vrstvy $5 \times 5 \mu\text{m}$

Vrstva tepelně zpracovaná na 250°C je charakteristická velkou zrnitostí. AFM drsností metodou RMS byla naměřena hodnota 14,6 nm. Vzorek vykazoval oproti ostatním vrstvám průměrnou fotokatalytickou aktivitu, jak je zřejmé z grafu 1..

Na obrázcích č. 25 a č. 26 jsou vzorky TiO_2 vrstvy tepelně zpracovány na 300°C.



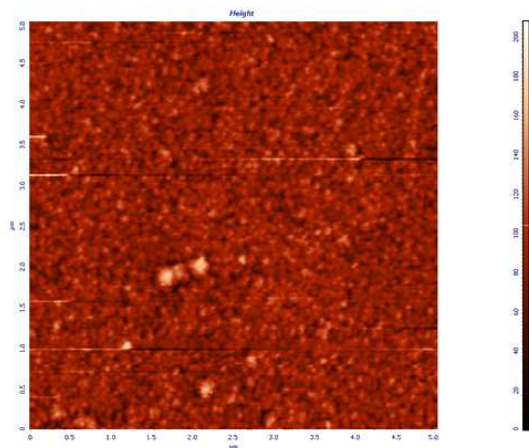
Obr.25: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$



Obr.26: AFM TiO_2 vrstvy $5 \times 5 \mu\text{m}$

Povrch žíhaný na 300°C má poměrně drsnou strukturu o hodnotě 13,15nm. Rychlost rozkladu modelové látky AO7 byla v případě této vrstvy nepatrně větší než u nežíhané vrstvy.

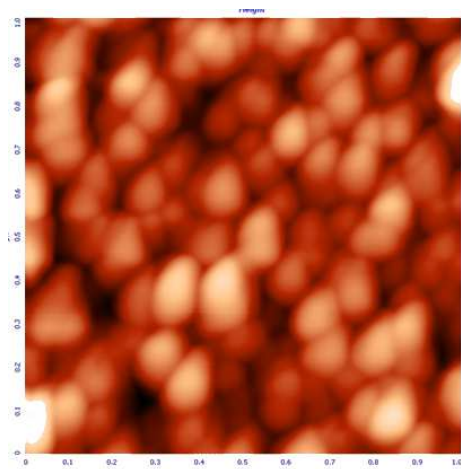
Na obrázku č. 27 je vzorek TiO_2 vrstvy tepelně zpracované na 350°C .



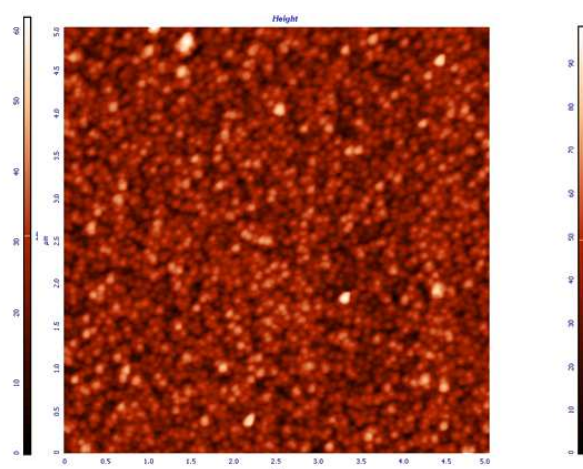
Obr. 27 : AFM TiO_2 vrstvy $5 \times 5 \mu\text{m}$

Tento vzorek se vyznačoval absolutně největší AFM drsností měřenou metodou RMS. Hodnota drsnosti byla 16,3nm. Ve zkoušce fotokatalytické aktivity vykazovala takto upravená vrstva poměrně dobré vlastnosti, jak je zřejmé z grafu 1.

Na obrázcích č. 28 a č. 29 jsou vzorky TiO_2 vrstvy tepelně zpracovány na 400°C .



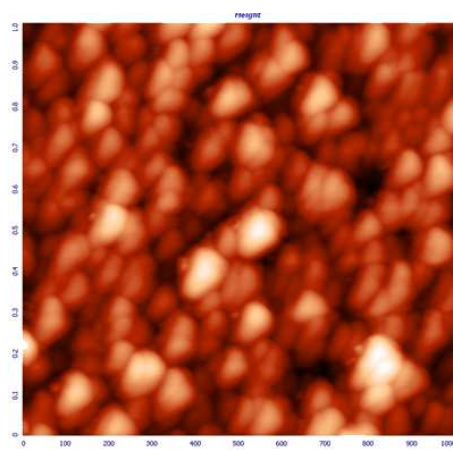
Obr.28 : AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$



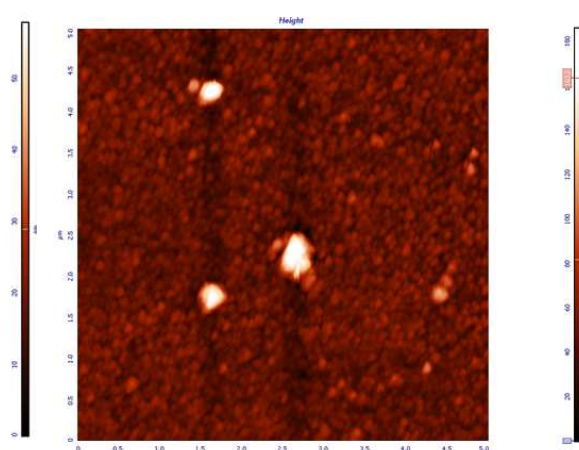
Obr.29: AFM TiO_2 vrstvy $5 \times 5 \mu\text{m}$

Vrstva TiO_2 tepelně zpracována na 400°C se vyznačoval největší velikostí zrna, což bylo pravděpodobně způsobeno přechodem na ananasovou strukturu. Fotokatalytická aktivita takto zpracovaného povrchu však oproti předpokladům nebyla příliš vysoká, jak je zřejmé z grafu č.1

Na obrázcích č. 30 a č. 31 jsou vzorky TiO_2 vrstvy tepelně zpracovány na 450°C .



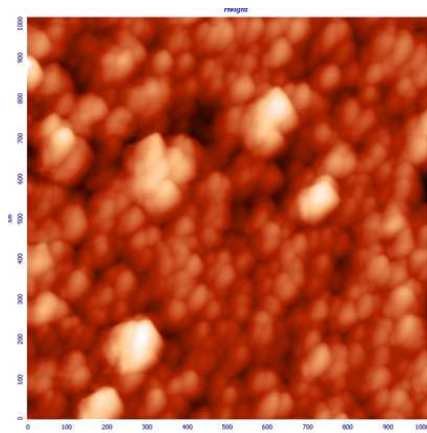
Obr.30 : AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$



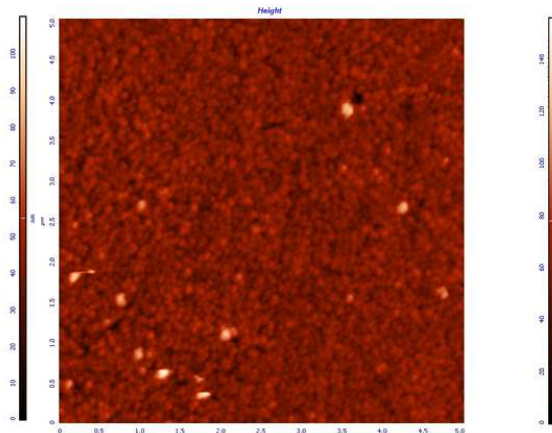
Obr.31: AFM TiO_2 vrstvy $5 \times 5 \mu\text{m}$

Vrstva žíhaná na 450°C se vyznačovala podobnou strukturou jako vzorek zpracovaný teplotou 400°C . Zrna však byla menší a v rovnoměrném rozložení menších zrn se objevuje zrno větší. AFM drsnost byla metodou RMS naměřena hodnota 11,4nm.

Na obrázcích č. 32 a č. 33 jsou vzorky TiO_2 vrstvy tepelně zpracovány na 500°C .



Obr.32 : AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$



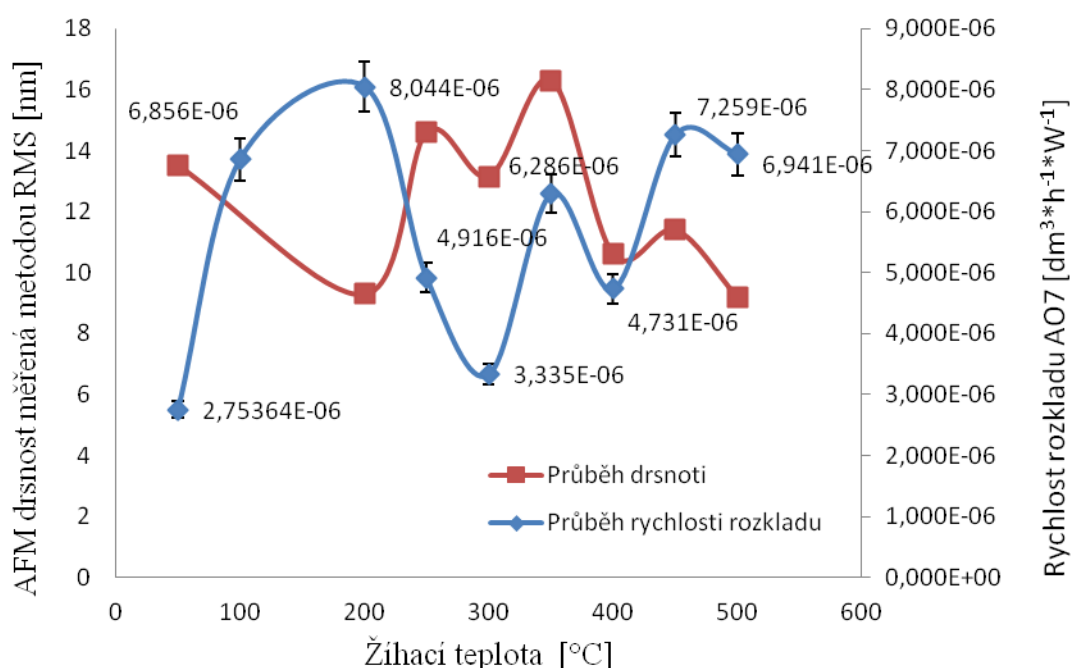
Obr.33: AFM TiO_2 vrstvy $5 \times 5 \mu\text{m}$

Tato vrstva se vyznačovala menší drsností a složitějšími útvary než vrstva žíhaná teplotou 450°C , jemné zrno je rovnoměrně rozloženo po celém povrchu vzorku. Míst s hrubším zrnem výrazně ubylo. Fotokatalitická aktivita této vrstvy vykazovala v porovnání s tepelně neupraveným vzorkem dobré vlastnosti. Metodou RMS byla naměřena AFM drsnost 9,2nm.

Jak již bylo popsáno výše, u zkoumaných vrstev byla měřena AFM drsnost povrchu. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce č.3 a zaneseny do grafu č.2, ve kterém jsou pro zjištění korelace mezi fotokatalytickou aktivitou, drsností a teplotou zpracování uvedeny i hodnoty fotokatalytické aktivity daných TiO₂ vrstev. Spojnice trendu jsou v grafu zaneseny pouze pro větší přehlednost, nemají žádnou vypovídající vlastnost.

Tab.3: Drsnost vrstev TiO₂

Teplota [°C]	50	200	250	300	350	400	450	500
RMS [nm]	13,52	9,35	14,6	13,15	16,32	10,61	11,12	9,2



Graf č.2: Závislost drsnosti a rychlosti rozkladu AO7 na teplotě žíhání

4.4 Zhodnocení měření

Měření v této bakalářské práci byla vedena za účelem zjištění vlivu tepelného zpracování (žíhání) na efektivitu rozkladu modelové organické látky *Acid orange 7*. Vrstvy TiO₂ pro tato měření byly deponované pomocí metody PECVD bez předehřevu substrátu a následně tepelně zpracovány při teplotách 100°C – 500°C.

Měřením bylo prokázáno, že všechny tepelně zpracované vrstvy, vykazovaly lepší fotokatalytické vlastnosti nežli vrstva původní bez tepelné úpravy. Z hodnot, které jsme získali, je možné pozorovat, že nejlepších výsledků dosahuje vrstva TiO₂ žíhaná po dobu dvou hodin teplotou 200°C. Výrazného zvýšení rychlosti rozkladu AO7 bylo

dosaženo i při tepelném zpracování vrstev teplotami 450°C a 500°C. V žádném z případů se nestalo, že by po tepelné úpravě efektivita rozkladu modelové látky klesla oproti efektivitě rozkladu vrstvou tepelně neupravenou.

Měřením a pokusy bylo prokázáno, že zlepšení fotokatalytických vlastností není přímo úměrné rostoucí teplotě tepelného zpracování. To je dáno s největší pravděpodobností změnou drsnosti TiO₂ vrstvy vlivem žíhání a probíhajícími krystalickými přechody. Tyto závislosti doporučuji k bližšímu prozkoumání s pomocí dalších analýz.

Taktéž bylo prokázáno, že s probíhajícími změnami se měnila morfologie zkoumaných vrstev. Z makroskopického pohledu měření neprokázala žádná důležitá fakta, z hlediska mikroskopického však bylo patrné, že došlo ke zjemňování i hrubnutí struktury a povrchu deponované TiO₂ vrstvy v závislosti na teplotě úpravy. Nebyl však prokázán jednoznačný trend této závislosti. Toto bylo pravděpodobně z důvodu specifik chemického i morfologického složení TiO₂ vrstev deponovaných metodou PECVD a probíhajícími krystalickými přechody. Z hodnot, které byly získány při určování drsností vrstev, bylo zjištěno, že došlo k výraznému snížení drsnosti povrchu v případě tepelné úpravy vrstvy teplotou 200°C, 400°C a 500°C. Tyto vrstvy zároveň vykazovaly i vyšší fotokatalytickou aktivitu, což mohlo být právě v souvislosti se zvýšeným aktivním měrným povrchem. Naopak k největšímu nárůstu drsnosti došlo při žíhání teplotami 250°C a 350°C.

Souhrn dosažených výsledků můžeme pozorovat v grafu č.2, z něj je patrné, že zlepšení fotokatalytické aktivity vrstvy TiO₂ je nepřímo úměrné drsnosti vrstvy.

4.5 Závěr

Mojí prací se potvrdily předpoklady, že fotokatalytická aktivita vrstev deponovaných metodou PECVD bez předehřevu substrátu může být zvýšena následnou tepelnou úpravou. Velmi zajímavým výsledkem je, že nejlepšího výsledku bylo dosaženo při teplotě vzorku na pouhých 200°C, kdy se jeho aktivita zvýšila téměř 3x oproti vzorku tepelně neupravenému. Aktivita tohoto vzorku byla vyšší i než po tepelné úpravě na teploty 250 až 500°C. Toto bylo způsobeno pravděpodobně vzájemným působením fotokatalytických vlastností a morfologie vrstvy. Velmi jemné zrno tohoto vzorku může mít za následek velký měrný povrch a tudíž velkou skutečnou účinnou plochu oproti měřené geometrické ploše. Proto by bylo velmi zajímavé pokračovat

v tomto výzkumu a určit roli vlivu struktury TiO_2 vrstvy měřené pomocí RTG difrakce a roli vlivu velikosti měrného povrchu měřeného metodou adsorpce dusíku BTS. Bylo též zjištěno, že dochází k nepravidelné změně morfologie vrstvy v závislosti na teplotě.

Vlastnosti a efektivita fotokatalytických vrstev TiO_2 je díky velmi složitým procesům a množství vzájemně se prolínajících vlivů i přes velké množství studií stále neprozkoumanou oblastí. Složité procesy i vzájemné působení více vlivů na fotokatalytickou efektivitu TiO_2 vrstev byly potvrzeny i z výsledků mé práce. Ačkoliv byla měření prováděna svědomitě a s největší pozorností, nelze definovat jednoznačné závěry vlivu následné tepelné úpravy TiO_2 vrstev deponovaných metodou PECVD bez přehřevu substrátu.

V mé práci byly vrstvy deponovány pouze pomocí metody PECVD. Je možné, pokud by se tenké titanodioxidové vrstvy vytvářeli pomocí jiných metod, že by bylo dosaženo jiných výsledků. To samé platí i pro technologický postup tepelného zpracování.

V této výzkumné práci byl největší zřetel brán na zjištění teploty následné úpravy TiO_2 vrstev deponovaných metodou PECVD bez přehřevu substrátu takové, kdy bude TiO_2 vrstva vykazovat největší fotokatalytickou efektivitu rozkladu AO7. Jak již bylo popsáno výše, teplota úpravy vrstev která zajistila největší fotokatalytickou efektivitu vrstev, byla 200°C . Ačkoliv bylo předpokládáno, že k největší efektivitě bude docházet při teplotách 350°C až 500°C . Proto bych chtěl doporučit dále podrobné prozkoumání vlastností TiO_2 vrstev deponovaných PECVD metodou a upravených žíháním v oblasti teploty 200°C . Domnívám se, že by to mohlo být velkým přínosem pro další výzkum a lepší pochopení fotokatalytických vlastností plazmově připravovaných tenkých vrstev TiO_2 .

Použitá literatura

- [1] Hájková, P., *Fotokatalytické účinky TiO₂ vrstev připravovaných plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD)*, Disertační práce, v Liberci 2003
- [2] URL < http://cs.wikipedia.org/wiki/Gerhard_Ertl > [citováno 26-4-2011]
- [3] Klein, L.C., *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*, 1988, ISBN : 0-8155-1154-X
- [4] D'Agostino, R., Favia, P., Kawai, Y., Ikegami, H., Sato N., *Advanced plasma technology*, 2008, Wiley – VCH Verlag GmbH and. Co., KGaA, Weinheim.
- [5] Lapčík, L., Pekař, M. *Fyzikální chemie II. Praktikum*, 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická, 2000. 88 s., ISBN 80-214-1550-9. Kapitola 1, *Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů*, s. 63–64.
- [6] Patočková, L., *Fotokatalytická aktivita vícevrstevných tištěných struktur TiO₂*, Diplomová práce, Vedoucí práce: Ing. PETR DZIK, Ph.D.
- [7] Litter, Marta, I. *Heterogenous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, vol. 23, s.89–114.
- [8] URL < http://www.vscht.cz/kat/download/lab_fotoaktivita.pdf > [citováno 3-11-2011]
- [9] Benda, V., *Struktura a vlastnosti materiálů II – polovodiče*, 1959, ČVUT Praha
- [10] URL < [http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_\(prvek\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_(prvek)) > [citováno 16-11-2011]
- [11] Vesmír, 87, červen 2008, *Kouzelný oxid titaničitý*, autor Václav Štengl, s. 402-403
- [12] URL < [http://www.mineralatlas.eu/lexikon/ Anatase](http://www.mineralatlas.eu/lexikon/Anatase) > [citováno 16-11-2011]
- [13] URL < <http://www.velebil.net/mineraly/anatas> > [citováno 18-11-2011]
- [14] Diebold, U., *The Surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports*, 2003, s.53-220.
- [15] URL < <http://www.velebil.net/mineraly/rutil> > [citováno 18-11-2011]
- [16] URL < <http://www.cojeco.cz/Schottkybariera> > [citováno 20-10-2011]
- [17] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, 2002 Copyright © 2002 American Chemical Society
- [18] Subedi D., P., *Surface Modification of Polymers by Low Temperature Plasmas*, Disertační práce, Masarykova univerzita Brno, 2002

- [19] URL < http://www.vscht.cz/kat/download/lab2stanoven_fotoinduk_vlastn.pdf >
[citováno 21-10-2011]
- [20] URL < http://www.vscht.cz/kat/download/lab2_vytvoreni_tenkyh_specialnich_vrstev.pdf > [citováno 21-10-2011]
- [21] Vacková T., *Depozice tenkých vrstev TiO_x metodou PECVD*, Diplomová práce TUL v Liberci, 2004
- [22] Kyoung-Ho A., Young-Bae P., Dong-Wha P., *Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP*, 2003
- [23] URL < <http://www.pf.jcu.cz/stru/katedry/fyzika/prof/Svadlenkova/Elektronovy/obal/atomu.pdf> > [citováno 20-12-2011]
- [24] URL < <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/mmm.pdf> > [citováno 20-12-2011]
- [25] Eckertová, L.; Frank, L.: *Metody analýzy povrchů - Elektronová mikroskopie a difrakce* 1. vyd., Praha, Academia 1996
- [26] Kubínek, R. a kol.: *Mikroskopie skenující sondou* 1. vyd., Olomouc, UP 2003
- [27] URL < <http://www.biowashball.sk/pracie-gulicky> > [citováno 5-1-2012]
- [28] URL < http://etfs4india.hpage.co.in/semiconductors_94128872.html >
[citováno 28-11-2011]
- [29] URL < <http://www.czechnationalteam.cz/view.php?cislocclanku=20071112> >
[citováno 5-1-2012]
- [30] URL < <http://www.chemspider.com/ImageView.aspx?id=21106214> >
[citováno 5-1-2012]
- [31] URL < http://en.wikibooks.org/wiki/Alevel_Applied_Science/Colour_Chemistry/Dyes > [citováno 5-1-2012]
- [32] URL < <http://www.nanounity.com/AFM-NTEGRA-Platform.php> >
[citováno 22-12-2011]
- [33] URL < <http://www.digitalsmicroscope.com/afm-microscope-5/> >
[citováno 22-12-2011]